

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-208899

⑬ Int. Cl.³
C 30 B 33/10識別記号 庁内整理番号
7158-4G

⑭ 公開 平成3年(1991)9月12日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 シリコンウェハの洗浄方法

⑯ 特 願 平2-3385

⑰ 出 願 平2(1990)1月12日

⑱ 発 明 者 大 塚 進 山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会社光製鐵所内
 ⑱ 発 明 者 佐 近 正 山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会社光製鐵所内
 ⑲ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 井上 雅生

明 細 書

1. 発明の名称

シリコンウェハの洗浄方法

2. 特許請求の範囲

(1) シリコンウェハを洗浄するに際し、0.10重量%以上の塩酸または0.10重量%以上の硫酸を含有し、かつ0.05～10重量%の弗化水素を含有する水溶液を洗浄液とすることを特徴とするシリコンウェハの洗浄方法。

(2) シリコンウェハを洗浄するに際し、0.10重量%以上の塩酸または0.10重量%以上の硫酸を含有し、かつ0.05～10重量%の弗化水素を含有し、さらに0.05～10重量%の過酸化水素を含有する水溶液を洗浄液とすることを特徴とするシリコンウェハの洗浄方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、シリコンウェハの表面を高清浄な状態にするための洗浄方法に関するものである。

従来の技術

近年、デバイスの高集積化に伴って、その基板となるシリコンウェハの表面をより一層清浄化することが強く望まれている。

シリコンウェハの表面に、シリコン粒子や塵等の微粒子汚染物質(パーティクルとも言われる。)が存在すると、デバイスの配線の断線やショートの原因となり、遷移金属等の金属系汚染物質があると、酸化誘起膜層欠陥の発生やライフタイムの低下といった問題が生じる。このため、これら汚染物質を除去するための洗浄が行われるが、洗浄の際に汚染されることも避けなければならない。

従来のシリコンウェハの洗浄方法としては、①希弗酸水溶液で洗浄する方法、②塩酸または硫酸と過酸化水素との混合水溶液で洗浄する方法、および③アンモニアと過酸化水素の混合水溶液で洗浄する方法が行われている。これら各洗浄法で使用される洗浄液には、微粒子汚染物質や金属系汚染物質を極力低減した高純度の薬品類や水が使用されている。

従来の洗浄方法のうち、①はシリコンウェハ表

面に通常10Å程度の厚さで存在する自然酸化膜を溶解する能力を有し、酸化膜中の金属系汚染物質の除去効果は高いが、微粒子汚染物質の低減は難しいという問題がある。

②は塩酸または硫酸が持つ金属系汚染物質に対する高溶解能力を利用したものであるが、酸化膜を溶解する能力がない。このため、酸化膜上の金属系汚染物質を除去する効果は高いが、酸化膜中や酸化膜とシリコンの界面に存在する金属系汚染物質を除去する効果は低い。

③はシリコン自身を溶解する働きがあるため、その上に存在する金属系汚染物質を除去する効果は高いが、塩基性の洗浄液中で生成する酸化膜は洗浄液中の金属系汚染物質等を取り込み易いという性質があり、シリコンウェハが再汚染される可能性が高い。しかし、この方法は微粒子の除去効果が高いため、ウェハメーカーやデバイスメーカーで広く利用されている。

また、上記従来法の問題点を解消する方法として、80重量%の硝酸と、0.1重量%以下の弗化水素

一つに、マイクロ波反射法によるライフタイム（以下、再結合ライフタイムという）を調べる方法がある。本発明者は、この方法を用いて、各種方法により洗浄したシリコンウェハの清浄度を評価した結果、アンモニアと過酸化水素の混合水溶液を用いる洗浄で該洗浄液中にFeが含まれている場合は、Fe量が0.5ppbという極微量存在しても 8×10^{11} atoms/cm²程度シリコンウェハ表面に付着して汚染し、再結合ライフタイムが低下するといった問題を起こすことがわかった（大塚ら、第34回半導体・集積回路技術シンポジウム予稿集、1988年、P.37）。

本発明は、シリコンウェハを洗浄するに際して、Fe等の金属系汚染物質および微粒子汚染物質を極めて低減し、酸化誘起積層欠陥の発生やライフタイムの低下といった品質問題がなく、かつデバイスにした場合の電気特性の劣化もない高清浄度のシリコンウェハを得ることを目的とする。

課題を解決するための手段および作用

本発明の要旨はつぎのとおりである。

の混合水溶液中にシリコンウェハを浸漬して洗浄するスライトエッチ法と呼ばれる方法が提案されている。（Rituo Takizawa ら、"Extended Abstracts of Solid State Devices and Materials"、1988年、P.475）。

しかし、半導体用グレードと呼ばれる最高純度の硝酸でも、ppb オーダーまたはサブppb オーダーの金属系汚染物質たとえばAl、Ca、Cu、Fe、K、Na、Zn等が含まれているので、60重量%もの高濃度の硝酸を含む洗浄液中の金属系汚染物質の濃度は高く、また石英ガラス製の洗浄槽を使用すると石英ガラス中の金属不純物が溶出して、その濃度はますます高まる。

そして、高濃度硝酸の強い酸化力でシリコンウェハの表面に酸化膜が形成され、洗浄液中の金属系汚染物質が酸化膜中に取り込まれ易くなる。したがって、スライトエッチ法でもシリコンウェハの高清浄化には限界があると言わざるをえない。発明が解決しようとする課題

シリコンウェハ表面の清浄度を評価する方法の

(1) シリコンウェハを洗浄するに際し、0.10重量%以上の塩酸または0.10重量%以上の硫酸を含有し、かつ0.05~10重量%の弗化水素を含有する水溶液を洗浄液とすることを特徴とするシリコンウェハの洗浄方法。

(2) シリコンウェハを洗浄するに際し、0.10重量%以上の塩酸または0.10重量%以上の硫酸を含有し、かつ0.05~10重量%の弗化水素を含有し、さらに0.05~10重量%の過酸化水素を含有する水溶液を洗浄液とすることを特徴とするシリコンウェハの洗浄方法。

請求項(1)は、塩酸または硫酸が持つ金属系汚染物質に対する高溶解力を十分に活用し、かつ弗化水素の添加によりシリコンウェハ表面の自然酸化膜を溶解する能力を付与したものである。

請求項(1)において、洗浄液の塩酸、硫酸および弗化水素の濃度は、それぞれHCl、H₂SO₄およびHFとしての重量%である。塩酸または硫酸が0.10重量%未満でかつ弗化水素が0.05重量%未満の場合は、金属系汚染物質の除去効果が不充分で

ある。また、塩酸または硫酸の濃度を増して、濃塩酸（通常36～38重量％程度）または濃硫酸（通常98～98重量％程度）の濃度としても、金属系汚染物質の除去効果は0.10重量％のときと変わらない。

したがって、塩酸または硫酸の濃度は0.10重量％以上とし、上限は特に限定しない。しかし、弗化水素の濃度が10重量％を越えると、シリコンウェハの表面に微粒子汚染物質が増加する傾向が認められる。したがって、弗化水素の濃度は0.10～10重量％とした。

請求項(2)は、さらに過酸化水素を添加して、シリコンウェハ表面をエッチングする能力を付与したものである。すなわち、過酸化水素の作用でシリコンを酸化させ酸化物膜を弗化水素で溶解してウェハ表面をエッチングするとともに、塩酸または硫酸の作用で金属系汚染物質を溶解することにより洗浄力を一層増大させたものである。

請求項(2)において、請求項(1)に加えてさらに添加する過酸化水素の濃度は、 H_2O_2 としての重

量％である。塩酸または硫酸が0.10重量％未満、弗化水素が0.05重量％未満で、かつ過酸化水素が0.05重量％未満の場合は、金属系汚染物質のより一層の除去効果が不充分である。塩酸または硫酸の濃度を増しても効果が変わらないので、それらの濃度の上限は特に限定せず0.10重量％以上とした。

弗化水素の濃度を増して10重量％を越えると微粒子汚染物質の増加傾向があるので、弗化水素の濃度は0.10～10重量％とした。また過酸化水素の濃度を増して10重量％を越えるとシリコンのエッチング量が過大になり、ウェハ表面が荒れて曇った状態になるので、過酸化水素の濃度は0.05～10重量％とした。

請求項(1)および(2)において、洗浄温度は特に限定しないが、塩酸または硫酸による金属系汚染物質の溶解を容易にするために、また請求項(2)においてはさらに過酸化水素によるシリコンの酸化を促進させるために高温にした方がよい。しかし必要以上に高温にすると、塩酸、弗化水素

または水の蒸発が促進されて洗浄液の組成が本発明の範囲から外れるおそれがあり、さらに昇温に時間がかかり作業性を著しく損なうようになる。請求項(2)においてはさらに過酸化水素の分解が促進される。したがって両請求項とも、洗浄温度は60～80℃の範囲とするのが望ましい。

また、請求項(1)および(2)において、洗浄液の成分として上記以外のもの例えば弗化アンモニウム等の塩類を添加しても、洗浄能力が損なわれることがない。

さらに、請求項(1)および(2)において、従来公知の洗浄法と組み合わせて行ってもよい。例えばアンモニアと過酸化水素の混合水溶液で洗浄し、さらに希硫酸水溶液で洗浄した後、本発明法により洗浄するとより効果的である。

実施例

約 3500×10^{10} atoms/cm² のCr、約 4200×10^{10} atoms/cm² のCu、約 28600×10^{10} atoms/cm² のFeおよび約 420×10^{10} atoms/cm² のNiにより表面が汚染されたシリコンウェハを、第1表（請求項

(1)の例）および第2表（請求項(2)の例）に示す各種洗浄液に浸漬して10分間洗浄した結果を同各表に示す。洗浄後のシリコンウェハは、直ちに超純水中で5分間以上の流水水洗を2回行い、スピンドライヤーにより乾燥した後、表面の汚染金属の分析に供した。

分析は、濃希硝酸溶液によりシリコンウェハの表面1μmを化学エッチングして溶解し、該溶解液中の金属元素濃度をフレイムレス原子吸光光度分析法により定量した。なお、表中のNDは分析定量下限以下であることを示し、Crは 0.1×10^{10} atoms/cm² 未満、CuおよびFeは 0.2×10^{10} atoms/cm² 未満、Niは 2.0×10^{10} atoms/cm² 未満である。

ウェハ表面の微粒子は、ウェハ表面微粒子計測装置により測定し、10個/ウェハ以下を○印、10個/ウェハ超を×印で表示した。またウェハ表面に紫外灯の光を当てて曇りの有無を目視により調べて表示した。

本発明の請求項(1)の例とその比較例および従来例を第1表に示す。第1表において、比較例の

No.1およびNo.7は弗化水素が少ないため特にFeおよびCuの残存量が多く、同じくNo.8、No.11、No.29 およびNo.30 は弗化水素が多すぎるため微粒子汚染物質が残存した。

従来例のNo.31 スライトエッチ法は HNO_3 : 60重量%、 HF : 0.1重量%の水溶液で洗浄したものであるが、Feの除去効果が低い。No.32 アモンニア過酸化水素法は NH_3 : 4.1重量%、 H_2O_2 : 4.4重量%の水溶液で洗浄したものであるが、各種洗浄法の中で最もFeの除去効果が低くCr、Cu、Niの除去効果も低い。

No.33 塩酸過酸化水素法は HCl : 5.1重量%、 H_2O_2 : 4.4重量%の水溶液で洗浄したものであり、この液は金属系汚染物質の除去効果の指標となる洗浄液であるが、第1表および第2表に示す本発明法に比べ金属系汚染物質特にFeの除去効果が低い。

No.34 硫酸過酸化水素法は H_2SO_4 : 25重量%、 H_2O_2 : 4.4重量%の水溶液で洗浄したものであるが、金属系汚染物質の除去効果はNo.33 の塩酸過酸化水素法と大差なく、第1表および第2表に示

す本発明法に比べ金属系汚染物質の除去効果が低い。No.35 希弗酸法は HF : 1重量%の水溶液で洗浄したものであるが、Fe、Cuの除去効果が低い。

本発明例(1)は、何れもシリコンウェハ表面の微粒子汚染物質および金属系汚染物質が極めて低減され、洗浄後の表面に曇りが発生することもない。

つぎに本発明の請求項(2)の例とその比較例を第2表に示す。第2表において、比較例のNo.1およびNo.8は弗化水素および過酸化水素が少ないため特にFeおよびCuの残存量が多く、同じくNo.32 およびNo.34 は弗化水素が多すぎるため微粒子汚染物質が残存し、同じくNo.7、No.14、No.33 およびNo.35 は過酸化水素が多すぎるため曇りが生じた。なお、No.2およびNo.9は過酸化水素が少なく、請求項(1)に相当するものであり、第1表の本発明例(1)とほぼ同じ結果が得られている。

本発明例(2)は、何れもシリコンウェハ表面の微粒子汚染物質および金属系汚染物質が、第1表に示した本発明例(1)よりも一層低減され、洗浄後の表面に曇りが発生することもない。

第 1 表(1)

No	HCl (%)	H_2SO_4 (%)	HF (%)	第三成分 (NH_4F)	液 温 ($^{\circ}\text{C}$)	表面汚染金属 ($\times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$)				曇り	微粒子	区 分
						Cr	Cu	Fe	Ni			
01	0.10		0.01	なし	80	2	12	25	5	なし	○	比較例
02	0.10		0.05	なし	80	ND	10	8	ND	なし	○	本発明例 1
03	0.10		0.50	なし	80	ND	5	7	ND	なし	○	本発明例 1
04	0.10		5.00	なし	80	ND	4	4	ND	なし	○	本発明例 1
05	0.10		10.0	なし	80	ND	3	3	ND	なし	○	本発明例 1
06	0.10		20.0	なし	80	ND	2	2	ND	なし	×	比較例
07		0.10	0.01	なし	80	2	11	120	4	なし	○	比較例
08		0.10	0.05	なし	80	ND	9	8	ND	なし	○	本発明例 1
09		0.10	5.00	なし	80	ND	5	7	ND	なし	○	本発明例 1
10		0.10	10.0	なし	80	ND	2	3	ND	なし	○	本発明例 1
11		0.10	20.0	なし	80	ND	1	3	ND	なし	×	比較例
12	1.00		5.00	なし	80	ND	2	3	ND	なし	○	本発明例 1
13	10.0		5.00	なし	80	ND	ND	2	ND	なし	○	本発明例 1
14	10.0		5.00	0.1%	80	ND	ND	2	ND	なし	○	本発明例 1
15	20.0		5.00	なし	80	ND	ND	1	ND	なし	○	本発明例 1
16	30.0		5.00	なし	80	ND	ND	0.9	ND	なし	○	本発明例 1
17		1.00	5.00	なし	80	ND	2	4	ND	なし	○	本発明例 1

第 1 表(2)

No	HCl (%)	H ₂ SO ₄ (%)	HF (%)	第三成分 (NH ₄ F)	液 温 (°C)	表面汚染金属 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)				曇り	微粒子	区 分
						Cr	Cu	Fe	Ni			
18		10.0	5.00	なし	80	ND	ND	3	ND	なし	○	本発明例 1
19		10.0	5.00	0.1%	80	ND	ND	2	ND	なし	○	本発明例 1
20		30.0	5.00	なし	80	ND	ND	0.8	ND	なし	○	本発明例 1
21		60.0	5.00	なし	80	ND	ND	0.7	ND	なし	○	本発明例 1
22		80.0	5.00	なし	80	ND	ND	0.7	ND	なし	○	本発明例 1
23	10.0		5.00	なし	60	ND	ND	3	ND	なし	○	本発明例 1
24		10.0	5.00	なし	60	ND	ND	3	ND	なし	○	本発明例 1
25	10.0		5.00	なし	40	2	4	6	ND	なし	○	本発明例 1
26		10.0	5.00	なし	40	1	3	6	ND	なし	○	本発明例 1
27	10.0		5.00	なし	25	3	10	10	ND	なし	○	本発明例 1
28		10.0	5.00	なし	25	4	8	11	ND	なし	○	本発明例 1
29	10.0		20.0	なし	80	ND	ND	3	ND	なし	×	比較例
30		10.0	20.0	なし	80	ND	ND	2	ND	なし	×	比較例
31	スライトエッチ法			なし	80	2	ND	13	ND	なし	○	従来例
32	アンモニア過酸化水素法			なし	80	6	ND	77	7	なし	○	従来例
33	塩酸過酸化水素法			なし	80	ND	ND	15	ND	なし	○	従来例
34	硫酸過酸化水素法			なし	95	ND	55	13	ND	なし	○	従来例
35	希弗酸法			なし	25	17	128	18	ND	なし	○	従来例

第 2 表(1)

No	HCl (%)	H ₂ SO ₄ (%)	HF (%)	H ₂ O ₂ (%)	第三成分 NH ₄ F	液温 (°C)	表面汚染金属 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)				曇り	微粒子	区 分
							Cr	Cu	Fe	Ni			
01	0.10		0.01	0.01	なし	80	0.8	6	10	2	なし	○	比較例
02	0.10		0.05	0.01	なし	80	ND	ND	3	ND	なし	○	本発明例 1
03	0.10		0.05	0.05	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
04	0.10		0.05	1.00	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
05	0.10		0.05	5.00	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
06	0.10		0.05	10.0	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
07	0.10		0.05	20.0	なし	80	ND	ND	ND	ND	あり	○	比較例
08		0.10	0.01	0.01	なし	80	0.5	8	12	3	なし	○	比較例
09		0.10	0.05	0.01	なし	80	ND	6	8	ND	なし	○	本発明例 1
10		0.10	0.05	0.05	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
11		0.10	0.05	1.00	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
12		0.10	0.05	5.00	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
13		0.10	0.05	10.0	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
14		0.10	0.05	20.0	なし	80	ND	ND	ND	ND	あり	○	比較例
15	1.00		1.00	5.00	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
16	1.00		1.00	5.00	0.1%	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
17	10.0		1.00	5.00	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2

第 2 表(2)

No	HCl (%)	H ₂ SO ₄ (%)	HF (%)	H ₂ O ₂ (%)	第三成分 NH ₄ F	液温 (°C)	表面汚染金属 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)				曇り	微粒子	区 分
							Cr	Cu	Fe	Ni			
18	20.0		1.00	5.00	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
19	30.0		1.00	5.00	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
20		1.00	1.00	5.00	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
21		1.00	1.00	5.00	0.1%	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
22		10.0	1.00	5.00	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
23		30.0	1.00	5.00	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
24		60.0	1.00	5.00	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
25		80.0	1.00	5.00	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
26	10.0		1.00	5.00	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
27		10.0	1.00	5.00	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
28	10.0		1.00	5.00	なし	40	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
29		10.0	1.00	5.00	なし	40	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
30	10.0		1.00	5.00	なし	25	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
31		10.0	1.00	5.00	なし	25	ND	ND	ND	ND	なし	○	本発明例 2
32	10.0		20.0	5.00	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	×	比較例
33	10.0		5.00	20.0	なし	80	ND	ND	ND	ND	あり	○	比較例
34		10.0	20.0	5.00	なし	80	ND	ND	ND	ND	なし	×	比較例
35		10.0	5.00	20.0	なし	80	ND	ND	ND	ND	あり	○	比較例

発明の効果

本発明法によりシリコンウェハを洗浄すると、金属系汚染物質および微粒子汚染物質がともに極めて低減された高純度のシリコンウェハが得られ、酸化誘起膜欠陥の発生やライフタイムの低下といったシリコンウェハの品質低下が回避されるとともに、ICやLSIなどの高集積化したデバイスに使用した場合の電気特性劣化のおそれも回避される。

代理人弁理士 井 上 雅 生